

1585 AM

11

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3545383 A1**

51 Int. Cl. 4:
H01L 21/22
H 01 L 31/18
H 01 L 21/304
C 23 C 8/08
C 23 C 8/80

21 Aktenzeichen: P 35 45 383.4
22 Anmeldetag: 20. 12. 85
43 Offenlegungstag: 2. 7. 87

Behördeneigentum

DE 3545383 A1

71 Anmelder:

Wacker-Chemitronic Gesellschaft für
Elektronik-Grundstoffe mbH, 8263 Burghausen, DE

72 Erfinder:

Jacob, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.; Schnegg, Anton,
Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

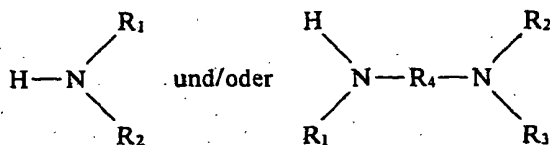
54 Verfahren zum Eindiffundieren von Wasserstoff in Halbleiter-, insbesondere Siliciumscheiben

Es wird ein Verfahren zum Eindiffundieren von Wasserstoff in Halbleiter-, insbesondere Siliciumscheiben angegeben. Erfindungsgemäß werden die Scheiben einem Poliervorgang unter Zusatz von Aminen unterworfen. Je nach der gewünschten einzudiffundierenden Wasserstoffmenge werden aprotische, primäre oder sekundäre Amine bzw. Aminoniak eingesetzt.

DE 3545383 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Eindiffundieren von Wasserstoff in Halbleiter- insbesondere Siliciumscheiben, mittels eines Poliervorganges im alkalischen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß der Poliervorgang in an sich bekannter Weise unter Aminzusatz durchgeführt wird, wobei die Eindiffusion einer Wasserstoffmenge von mindestens 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial ein oder mehrere Amine der Formel



mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ oder ein aliphatischer Rest mit einer Kettenlänge von bis zu 4 C-Atomen

und $\text{R}_4 =$ ein Alkylrest mit einer Kettenlänge von bis zu 4 C-Atomen

ausgewählt werden, während bei Eindiffusion einer Wasserstoffmenge von weniger als 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial ein oder mehrere aprotische aliphatische oder aromatische Amine ausgewählt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzte Aminmenge 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Poliersuspension, beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß während des Poliervorganges ein pH-Wert von 9–13,5 eingehalten wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zeitdauer des Poliervorganges von 5–100 min eingehalten wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polierabtrag während des Poliervorganges höchstens 100 µm beträgt.

6. Verwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Messung des Dotierstoffgehaltes von Halbleitermaterial, insbesondere Silicium.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in jedem Fall ein Amin an der Gruppe Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, oder Ethylendiamin ausgewählt wird.

Beschreibung

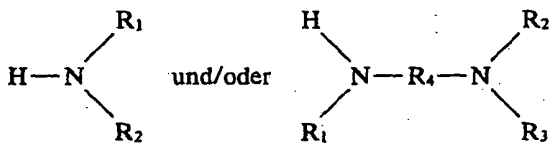
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Eindiffundieren von Wasserstoff in Halbleiterscheiben, insbesondere Siliciumscheiben, mittels eines Poliervorganges im alkalischen Medium.

Für das Eindiffundieren von Wasserstoff in Halbleiterscheiben, insbesondere Siliciumscheiben, beispielsweise zur vollständigen oder teilweisen Kompensation des vorhandenen Anteils an p-Dotierstoffen oder zur insbesondere bei Solarzellen wichtigen Absättigung von Korngrenzen und Defekten, ist eine Reihe von Verfahren bekanntgeworden. So werden z. B. Plasmaentladungen, elektrolytische Methoden, Mikrowellenentladungen oder die Methode der Ionenimplantation eingesetzt. Diese Verfahren verursachen jedoch in der Regel eine Zerstörung der oberflächennahen Schichten der Halbleiterscheiben, und die Eindringtiefe des Wasserstoffes reicht kaum über die Dicke des zerstörten Bereiches hinaus.

Von F. G. Vieweg-Gutberlet und P. F. Siegesleitner wurde in dem Artikel "A Model to Explain the Electrical Behavior of p-Type Silicon Surfaces after a Chemical Treatment", erschienen im "Journal of the Electrochemical Society", Vol. 126 (10), page 1792–1794, (1979), wurde angenommen, daß auch beim Polieren von Siliciumscheiben im alkalischen Medium eine Diffusion von Protonen ins Scheibeninnere stattfindet. Dieser Vorgang verläuft zwar erheblich schonender als bei den vorgenannten Methoden, aber auch sehr langsam und erfordert daher lange Bearbeitungszeiten und einen dementsprechend hohen Materialabtrag.

Die Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren anzugeben, das es gestattet, Wasserstoff unter größtmöglicher Schonung der Scheibenstruktur, insbesondere im Oberflächenbereich, und unter geringen Materialverlusten und kurzen Bearbeitungszeiten in Halbleiter-, insbesondere Siliciumscheiben bei niedrigen Temperaturen einzudiffundieren.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Poliervorgang in an sich bekannter Weise unter Aminzusatz durchgeführt wird, wobei bei Eindiffusion einer Wasserstoffmenge von mindestens 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial ein oder mehrere Amine der Formel



mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ oder ein aliphatischer Rest mit einer Kettenlänge von bis zu 4 C-Atomen

und $\text{R}_4 =$ ein Alkylrest mit einer Kettenlänge von bis zu 4 C-Atomen

ausgewählt werden, während bei Eindiffusion einer Wasserstoffmenge von weniger als 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial ein oder mehrere aprotische aliphatische oder aromatische Amine ausgewählt werden.

Das Polieren von Halbleiterscheiben unter Aminzusatz ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE-OS 23 05 188 beschrieben. Auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die üblichen Polierbedingungen, beispielsweise was das Aufbringen der Poliersuspension, die jeweils eingesetzten

Poliermittel, Poliertücher, Lösungsmittel und Poliermaschinen sowie Temperatur- und Druckbedingungen anbelangt, eingesetzt werden, wobei natürlich das im jeweiligen Fall vorliegende Halbleitermaterial zu berücksichtigen ist. Geeignete Halbleitermaterialien sind beispielsweise Germanium oder insbesondere Silicium.

Überraschen wurde gefunden, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine deutlich raschere Diffusion des Wasserstoffes ins Scheibeninnere zu beobachten ist, so daß gegenüber den herkömmlichen Verfahren trotz eines durch den Aminzusatz gesteigerten Polierabtrages die gewünschte Wasserstoffmenge in kürzerer Zeit, schonender und unter geringeren Materialverlusten in das Halbleitermaterial eindiffundiert werden kann.

Das Eindiffundieren einer Wasserstoffmenge von mindestens 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial ist beispielsweise bei Siliciumscheiben für die Kompensation einer p-Dotierung, die einer spezifischen Widerstandsänderung von etwa 10 Ω cm auf etwa 100 Ω cm entspricht, erforderlich oder für die Absättigung der Korngrenzen in durch einen Gießprozeß hergestelltem grobkristallinem Solarzellengrundmaterial aus beispielsweise Silicium. In solchen Fällen werden erfindungsgemäß Monoamine oder Diamine eingesetzt, die mindestens ein an Stickstoff gebundenes H-Atom aufweisen und deren aliphatische Substituenten eine maximale Kettenlänge von 4 C-Atomen besitzen. Die aliphatischen Reste können dabei auch Substituenten wie z. B. OH-Gruppen, Halogene oder Nitrogruppen tragen.

Beispiele für geeignete Amine sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Dipropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, t-Butylamin, sec. Butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin und Dipropanolamin.

Als Diamine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Trimethylendiamin oder Tetramethyldiamin in Frage.

In den Fällen, in denen die Eindiffusion einer Wasserstoffmenge von weniger als 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial beabsichtigt ist, werden erfindungsgemäß aprotische aliphatische oder aromatische Amine eingesetzt. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tetramethylethylendiamin, oder Pyridin.

Beim Poliervorgang können die jeweils ausgewählten Amine entweder direkt oder in gelöster Form, zum Beispiel in Wasser oder Alkoholen, sowie auch in Form ihrer Salze, zum Beispiel Hydrochloride, eingesetzt werden, und zwar sowohl einzeln als auch im Gemisch. Bevorzugt werden wasserlösliche Amine oder Aminsalze verwendet.

Der Aminanteil an der gesamten Poliersuspension wird zweckmäßig auf 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% eingestellt. Größere Anteile, die grundsätzlich nicht ausgeschlossen sind, bewirken in der Regel keine Wirkungssteigerung mehr. Meist wird man jedoch, schon wegen des unangenehmen Geruches vieler Amine, bestrebt sein, den Aminanteil an der Poliersuspension möglichst gering zu halten. Allerdings schwächt sich bei Anteilen unterhalb von 0,1 Gew.-% die Wirkung in zunehmendem Maße ab.

Der Poliervorgang wird im alkalischen Bereich durchgeführt. Vorteilhaft wird ein pH-Wert von 9 bis 13,5, vorzugsweise 10 bis 13 eingestellt, wofür gegebenenfalls die Zugabe alkalischer Lösungen, wie z. B. Natron- oder Kalilauge, oder saurer Lösungen, wie z. B. Essigsäure, zu dem Gemisch aus Poliersuspension und Amin erforderlich sein kann.

Für das Eindiffundieren einer vorgegebenen Wasserstoffmenge sind in der Regel bei Einsatz von Ammoniak als Amin die kürzesten Polierzeiten erforderlich. Der Zeitbedarf verlängert sich beim Einsatz substituierter Amine mit wachsender Kettenlänge der Alkylreste und wachsendem Substitutionsgrad, letztlich also mit wachsender Hydrophobie, immer weiter. Da mit wachsender Polierzeit auch der Polierabtrag steigt, können durch die Auswahl eines geeigneten zuzusetzenden Amins nach Maßgabe der einzudiffundierenden Wasserstoffmenge auch die Polierzeit und der Polierabtrag auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. So wird man bei einer geringen einzudiffundierenden Wasserstoffmenge von z. B. etwa 10^{14} – 10^{15} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial und hohem angestrebtem Abtrag ein hydrophobes Amin, beispielsweise Pyridin, oder Tetramethylethylendiamin zusetzen und lange polieren. Bei hoher einzudiffundierender Wasserstoffmenge, z. B. 10^{18} Atomen H/cm³ Halbleitermaterial, wird man bei hohem gewünschtem Abtrag beispielsweise hochsubstituierte primäre oder sekundäre Amine, z. B. Propyl- oder Butylamin einsetzen, bei niedrigem gewünschtem Abtrag hingegen hydrophile Amine, wie z. B. Ammoniak, Methylamin oder Ethylendiamin.

Vorteilhaft wird durch die Auswahl der Amine sichergestellt, daß die Eindiffusion der gewünschten Wasserstoffmenge innerhalb eines Poliervorganges von 5 bis 100 Minuten Dauer vor sich geht. Grundsätzlich sind zwar längere Polierzeiten nicht ausgeschlossen; in den meisten Fällen ist jedoch dann der Materialverlust durch den Polierabtrag nicht mehr zu vernachlässigen. Bei den prinzipiell gleichfalls möglichen kürzeren Polierzeiten ist in der Regel bei den üblichen Scheibendicken von 350 bis 800 μ m eine ausreichende Eindringtiefe des Wasserstoffes nicht mehr gewährleistet.

Zweckmäßig wird durch die Auswahl der Amine und die gewählte Polierzeit sichergestellt, daß der Abtrag während des gesamten Poliervorganges höchstens 100 μ m beträgt. Höhere Abträge sind in den meisten Fällen schon wegen des Materialverlustes nicht mehr sinnvoll.

Die einzudiffundierende Menge Wasserstoff kann, beispielsweise wenn die vollständige oder teilweise Kompensation eines Dotierstoffes in den Halbleiterscheiben gewünscht ist, näherungsweise aus der jeweiligen Dotierstoffkonzentration abgeleitet werden. Im Falle von p-dotierten Siliciumscheiben werden in der Regel B, Al, Ga, oder In als Dotierstoffe eingesetzt und in Konzentrationen von üblicherweise 10^{14} bis 10^{19} Atomen Dotierstoff/cm³ Silicium vorgelegt. Zur vollständigen Kompensation ist dann erfahrungsgemäß die gleiche Anzahl von H-Atomen erforderlich. Für die Absättigung freier Siliciumvalenzen (sogenannter "dangling bonds") an den Korngrenzen, welche insbesondere bei Solarsilicium auftreten, das durch einen Gießprozeß in multikristalliner Form erhalten wird, ist vielfach sogar eine noch höhere Anzahl von Wasserstoffatomen erforderlich.

Wegen der Möglichkeit, auf einfache Art und Weise den Anteil von p-Dotierstoffen in Halbleiter-, insbesondere Siliciumscheiben zu kompensieren, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Messung der Dotierstoffkonzentration verwendet werden. Dabei wird, zweckmäßig unter Einsatz eines das rasche Eindiffundieren einer

großen Wasserstoffmenge gestattenden Amins, in der Regel also Ammoniak, Methylamin, Ethylamin oder Ethylendiamin, die zu vermessende Scheibe poliert, bis keine Änderung des spezifischen Widerstandes mehr auftritt. Dabei schlägt der Leitungstyp nach n um, und der nun gemessene Widerstand entspricht dem n-leitenden Grundpegel. Aus diesen Werten des spezifischen Widerstandes, die z. B. in bekannter Weise mit Hilfe der

sogenannten Vier-Spitzen-Methode gemessen werden können, läßt sich dann auch die Anzahl der jeweils vorhandenen Dotierstoffatome berechnen. In n-Material läßt sich aus der maximalen Widerstandserniedrigung die Grunddotierung an p-leitenden Stoffen feststellen.

Erfahrungsgemäß wird der in das jeweilige Halbleitermaterial eindiffundierte Wasserstoff von Dotierstoffatomen weniger stark gebunden als an Korngrenzen. Beispielsweise kann daher multikristallines Silicium, dessen Korngrenzen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Eindiffundieren von Wasserstoff abgesättigt wurden, ohne merklichen Wasserstoffverlust bis ca. 500°C erhitzt werden. Hingegen setzt beispielsweise bei p-dotiertem Silicium bereits bei Raumtemperatur rasch eine Rückdiffusion des eindiffundierten Wasserstoffes, verbunden mit einer Verminderung der Kompensation, ein. Dieser Prozeß läßt sich jedoch durch Kühlung verlangsamen und bei etwa -25°C nahezu vollständig abstoppen. Günstig werden daher Scheiben aus solchen Materialien bei langer Lagerung auf Temperaturen von höchstens -25°C, vorteilhaft weniger als -50°C gehalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet damit eine einfache schonende und wirksame Methode zum Eindiffundieren von Wasserstoff in Scheiben aus Halbleitermaterial, insbesondere Silicium. Ein besonderer Vorteil liegt auch darin, daß die schonenden Temperaturbedingungen des Poliervorganges eingehalten werden können.

Bisher wurden bereits Eindringtiefen des Wasserstoffes von bis zu 1500 µm festgestellt, so daß sich das Verfahren bei den gängigen Scheibendicken von 350–800 µm problemlos einsetzen läßt.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung des Verfahrens.

Beispiel 1

Sieben Scheiben aus tiegelgezogenem Silicium (Durchmesser 10 cm, (111)-Orientierung, B-Dotierung, spezifischer Widerstand 10 Ohm cm) wurden nacheinander in einem handelsüblichen Einscheiben-Laborpoliergerät einem Poliervorgang unterzogen. Als Polierlösung wurde jeweils ein handelsübliches alkalisches SiO₂-Sol eingesetzt; der pH-Wert war auf ca. 12,5, die Temperatur auf etwa 40°C eingestellt. Während bei der ersten Scheibe der Poliervorgang ohne Aminzusatz durchgeführt wurde, wurde bei den restlichen Scheiben jeweils ca. 1 Gew.-% (Scheiben 2–6), bzw. ca. 2 Gew.-% (Scheibe 7), bezogen auf die Polierlösung, eines Amins während des Polierens zugegeben.

Die polierten Scheiben wurden entnommen und gereinigt. Mit Hilfe der Vier-Spitzen-Methode wurde anschließend der spezifische Widerstand ermittelt, aus dem der elektrisch wirksame eindiffundierte Wasserstoff sowie der Prozentsatz der hierdurch in ihrer elektrischen Wirkung kompensierten Bor-Atome herzuleiten ist.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Deutlich zeigt sich, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vielzahl von Möglichkeiten besteht, bei geringem Materialverlust und unter schonenden Bedingungen Wasserstoff in Siliciumscheiden einzudiffundieren.

Tabelle 1: Eindiffusion von Wasserstoff in Siliciumscheiden

Scheibe	Zugesetztes Amin	Polierzeit (min)	Abtrag (µm)	spez. Widerstand (Ohm cm)		Elektrisch wirksamer eindiff. Wasserstoff (10 ¹⁵ Atome H/cm ³ Si)	Kompensierter Boranteil (%)
				Anfang	Ende		
1	—	50	80	10	12	0,2	15
2	Ammoniak	5	10	10	100	1,14	88
3	Ammoniak	15	30	10	>1000	1,28	99
4	Butylamin	40	13	10	270	1,25	96
5	Ethylendiamin	30	31	10	225	1,24	95
6	Pyridin	40	14	10	20	0,6	46
7	Tetramethyl-Ethylendiamin	90	15	10	30	0,32	25

Beispiel 2

3 p-dotierte Siliciumscheiden wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Anordnung und unter analogen Grundbedingungen von einem ursprünglichen spezifischen Widerstand von 10 Ohm cm poliert, bis ein spezifischer Widerstand von über 1000 Ohm cm erreicht war. Als Amin wurde Ammoniak in einem Anteil von 1 Gew.-%, bezogen auf die Polierlösung, eingesetzt. Der Poliervorgang dauerte jeweils 20 Minuten.

Eine Scheibe wurde nun über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Am nächsten Tag hatte sich der nach der Vier-Spitzen-Methode gemessene spezifische Widerstand wieder auf den ursprünglichen Wert von 10 Ohm cm erniedrigt.

Die zweite Scheibe wurde auf 0°C gekühlt. Sie besaß nach 4 Tagen immer noch einen gegenüber dem ursprünglichen Wert um den Faktor 4 erhöhten spezifischen Widerstand.

Die dritte Scheibe wurde mit Hilfe von festem Kohlendioxid auf eine Temperatur von -78°C abgekühlt. In

diesem Fall konnte selbst nach 3 Monaten keine Änderung des spezifischen Widerstands von über 1000 Ohm cm festgestellt werden.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 eingesetzten Anordnung sollte der unbekannte p- und n-Dotierstoffanteil einer Siliciumscheibe ermittelt werden, die n-dotiert war und einen spezifischen Widerstand von 1015 Ohm cm besaß. Um auf alle Fälle auch bei einem möglichen Wasserstoffbedarf von mehr als 10^{15} Atomen H/cm³ Si eine rasche und vollständige Kompensation des p-Anteils zu gewährleisten, wurde Ethylendiamin als beim Poliervorgang zuzusetzendes Amin ausgewählt. (Ein Zusatz von ein hohes Wasserstoffangebot gewährleistenden Aminen empfiehlt sich allgemein bei Silicium unbekannter Dotierstoffkonzentration, und zwar vor allem dann, wenn eine schnelle Abschätzung der Dotierstoffverteilung gefordert ist). Ansonsten wurden die in Beispiel 1 beschriebenen Polierbedingungen eingehalten.

Nach 30-minütigem Polieren stabilisierte sich der spezifische Widerstand bei 350 Ohm cm. Offensichtlich war damit eine vollständige Kompensation des in der Probe vorliegenden Grundpegels an p-dotiertem Material eingetreten. Der gefundene Endwert entsprach somit dem vorliegenden Grundpegel der n-Dotierung, die Änderung des spezifischen Widerstandes einer Kompensation des vorliegenden p-Anteils, das heißt, von $6,5 \times 10^{12}$ Atomen B/cm³ Si.

- Leerseite -